

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

6, E5793-01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-219994

(43)Date of publication of application : 08.08.2000

(51)Int.Cl. C25D 3/38
C25D 5/34
C25D 7/00
H05K 3/18

(21)Application number : 11-019795

(71)Applicant : ELECTROPLATING ENG OF
JAPAN CO

(22)Date of filing : 28.01.1999

(72)Inventor : SONE TAKAYUKI
WACHI HIROSHI

(54) COPPER PLATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase a service life of a plating solution, and to reduce the manufacturing cost by adsorbing an additive for a copper plating solution, in particular, a brightener in an article to be plated in advance, and achieving the electroplating in a copper plating bath containing no brightener.

SOLUTION: A brightener to be adsorbed in an article to be plated in advance includes bis (3-sulfopropyl) di-sulfide or its 2-sodium salt. Its concentration is 0.001-10 g/l. A polymer component and a leveler component can be added to the brightener. The polymer includes polyvinyl alcohol, and its concentration is preferably 0.01-100 g/l. The leveler includes acetamide, and its concentration is preferably 0.001-10 g/l. Regarding the operational condition, the liquid temperature in a plating bath is preferably 10-60° C, and the current density is preferably 0.1-10 A/dm².

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3124523

[Date of registration] 27.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (F) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-219994
(F2000-219994A)

(43) 公開日 平成12年8月8日 (2000.8.8)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I		ナトリウム (参考)
		C 25 D	3/38	101
C 25 D	3/38	5/34	7/00	4 K 0 2 3
H 0 5 K	3/18			5 E 3 4 3

審査請求 有 請求項の枚数 3 O L (全 9 I D)

(21) 出願番号	特開平11-19795	(71) 出願人	000228165
(22) 出願日	平成11年1月28日 (1999.1.28)	日本エレクトロインテグレーション・エンジニアリング株式会社	
		東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番8号	
		(72) 発明者	曾根 孝之
		神奈川県足柄上郡中井町緑色118-3	
		(72) 発明者	和田 弘
		神奈川県高尾郡奥町一之宮5-2-8	
		(74) 代理人	10011774
		弁護士 田中 大輔	

(54) 発明の名称 銅メッキ方法

図表頁に続く

(57) 要約

【課題】従来の添加剤を含有した電解銅メッキ液を用いると、電解液の進行とともに、添加剤であるフライトナーもアノード電極側で分解し消費されてしまう。そのため、メッキ液としての寿命は短くなり、しかも、メッキ液の析出状態に与える悪影響も生じていた。

【解決手段】多層プリント配線板又はウエハーの銅微細配線のバンプホールや溝部等の内部を電解銅メッキにより析出銅で埋設する際に用いる銅メッキ液の添加剤中にフライトナー成分を被メッキ物に予め吸着させ、フライトナーを含まない銅メッキ浴中で電解メッキすることを特徴とする銅メッキ方法による。

【特許請求の範囲】

【請求項1】多層プリント配線板又はウエハーの銅微細配線のバンプホールや溝部等の凹部を電解銅メッキにより析出銅で埋設する際に用いる銅メッキ液の添加剤であるフライトナー成分を被メッキ物に予め吸着させ、フライトナーを含まない銅メッキ浴中で電解メッキすることを特徴とする銅メッキ方法。

【請求項2】添加剤であるフライトナー成分は、有機チオ化合物を主成分とし、被メッキ物の性質に応じ溶解性有機分子有機化合物と有機酸アミド化合物とを配合したものであることを特徴とする請求項1に記載の銅メッキ方法。

【請求項3】請求項1又は請求項2に記載のバンプホールや溝部の埋設銅メッキ方法であって、電解銅メッキ浴の液温は10～60℃及び電流密度は0.1～10A/dm²の条件下で電解することを特徴とする銅メッキ方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】
【発明の属する技術分野】本発明は、多層プリント配線板又はウエハーの銅微細配線のバンプホールや溝内を電解法により銅メッキする方法に関する。

【0002】
【従来の技術】従来の多層プリント配線板又はウエハーの銅微細配線のバンプホールや溝内を銅メッキを用いて埋設する電解メッキが行われてきた。このような電解メッキが行われる背景には、プリント配線板の実装密度向上のラウンド形成や、ウエハーの微細配線の接続信頼性確保等の目的が存在している。

【0003】一般に、電解銅メッキを行う場合の手順は、次のようになります。プリント配線板、ウエハー等の導電性無き部分にも電解銅をつけない場合は、導電性無き部分に無電解銅メッキあるいはスパッタリング法で薄い銅層を形成することになる。このようにして、本来導電性無き部分であっても、導電性の確保が可能となるのである。従って、この導電処理した被メッキ物を、電解銅メッキ浴中でカソード分極することで、電解銅を析出させ銅メッキを完了するのである。

【0004】そして、この電解銅メッキ液は、硫酸銅系、ピロ硫酸銅系等に代えられるように種々のものが使用されている。ところが、これらのメッキ液に共通することは、均一な導電性及び外観に優れた銅メッキ層を得ることを目的に、種々のポリマー、フライトナー、レベラーと称する添加剤を加えているのが一般的である。即ち、添加剤により析出結晶粒子の制御、均一な析出速度を実現しようとしているのである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の添加剤を含有した電解銅メッキ液を用いると、電解液の進行とともに、添加剤であるフライトナーもアノード

電極側で分解し消費されてしまう。この現象は、特に不溶解性フライトナーを用いたときに顕著である。そのため、メッキ液としての寿命は短くなり、しかも、メッキ液の組成成分が変化するため、メッキ液の析出状態に与える影響もあり、均一な析出を達成するために望ましくない状況が生じる。

【0006】その結果、望ましくない析出状態となることとなり、検査の歩留まりの低下要因となっていた。典型的な析出状態不良は、バンプホールあるいは溝の底面部分で均一な電流分布とならずに、形状効果による電流集中が起り、穴部の銅部のみ優先して銅の析出が生じ、均一な析出状態が形成できない状況を生ずる。係る場合、バンプホールや溝部内に空隙が生じたり、析出の十分でない部位が生じたりし、回路としての接続信頼性を著しく低減させることになる。

【0007】また、銅メッキ液の組成成分が変化すると、銅メッキ液の組成を監視する必要がある。通常、銅メッキ液の組成を監視する必要があるが、設備のコスト高を招き、製品価格を下げることは困難となる。しかも、近年は、よりフライングなプリント配線板及びウエハーへの当該技術の応用が行われており、より精密なフライングレーティングが求められてきた。

【0008】
【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、鋭意研究の結果、電解銅メッキ液の寿命を延ばし、銅メッキ液組成の変動の極めて少なくする方法として、以下のバンプホール及び溝部等の埋設銅メッキ方法を完成するに至ったのである。

【0009】本発明を行うに当たり、本発明者等は、次のように考えた。銅メッキ液に添加する添加剤としてのフライトナーが、常にアノード側で分解されることの無い有効な代替品を見いだせないとしたら、銅メッキ液へ添加剤を加えることは止め、被メッキ物に工夫を加えることができないかと考えたのである。

【0010】上述のコンセプトの基で研究を行ったところ、従来の電解銅メッキ液に添加した添加剤を事前に被メッキ物であるプリント配線板又はウエハー等のバンプホールや回路部等に吸着させて、その後、電解銅メッキを行ってみた。すると、従来の方法と比較して、適かに安定した銅の電解析出が可能であり、しかも、電解メッキ液の寿命は長くなったのである。

【0011】従って、請求項1には、多層プリント配線板又はウエハーの銅微細配線のバンプホールや溝部等の内部を電解銅メッキにより析出銅で埋設する際に用いる銅メッキ液の添加剤中にフライトナー成分を被メッキ物

に予め吸着させ、フライトナーを含まない銅メッキ液中で電解メッキすること特徴とする銅メッキ方法として、ここでいう電解銅メッキ液には、特段の限定はなく、電解銅メッキに用いることのできるものであればどのような種類のものでも用いることができる。

【0012】そして、請求項2には、予め多層フリント配板又はウエハーの銅板に電解のフレイトナー等に吸着させるフレイトナーの内部で安定した性能を示すものを示している。それが、有機チオ化合物を主剤とし、被メッキ物の性質に応じ酸媒含有高分子有機化合物と有機酸アミド化合物とを配合したものである。従って、一般にフライトナーと称すると、単一の化合物を含有する場合が多いが、本明細書では、複数種の化合物を混合させたものも含む概念としている。

【0013】被メッキ物に吸着させるフライトナーとして具体的に、ビス(3-スルホプロピル)ジスルフィド又はその2ナトリウム塩、ビス(2-スルホプロピル)ジスルフィド又はその2ナトリウム塩、ビス(3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル)ジスルフィド又はその2ナトリウム塩、ビス(4-スルホプロピル)ジスルフィド又はその2ナトリウム塩、ビス(4-スルホ-2-ヒドロキシプロピル)ジスルフィド又はその2ナトリウム塩、3-(ペンタチオソリル-2-チオ)プロピルメルカプタン又はそのナトリウム塩、N,N-ジメチル-ジチオカルバミン酸-(3-スルホプロピル)-エスチル又はそのナトリウム塩、O-エチル-ジチオカルバミン酸-S-(3-スルホプロピル)-エスチル又はそのナトリウム塩、チオ尿素及びその誘導体等の一種又は2種以上を、総濃度0.001~10g/lの範囲で用いることが可能である。濃度0.001g/l以下の場合は、均一な吸着を達成することができず、一方、濃度10g/l以上としても顕著な効果の向上は得られないためである。

【0014】また、被メッキ物に吸着させるフライトナーには、従来はメッキ液に添加するものであったポリマー及びレベラー成分を添加することも可能である。ここでいう、ポリマー成分としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、スチレン酸-ポリエチレングリコールエスチル、スチレンアルコール-ポリエチレングリコールエスチル、ノニルエノール-ポリエチレングリコールエスチル、オクタチレンノール-ポリエチレングリコールエスチル、ポリエチレングリコールエスチル、β-ナフトール-ポリエチレングリコールエスチル等の一種又は2種以上を用いることができる。そして、ポリマー濃度は、0.01~100g/lの範囲の濃度とすることが望ましい、この濃度範囲が、最も均一な銅の析出状態を得ることができるからである。

【0015】レベラー成分としては、有機酸アミド及びアミン化合物であり、具体的には、アセトアミド、プロ

ピロアミド、ペンタアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-(ヒドロキシメチル)アクリルアミド、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸アミド加水分解物、チオラビリン、サフラン等の一種又は2種以上を用いることができる。このレベラーを被メッキ物に吸着させるフライトナーに含有させる場合は、0.001~10g/lの範囲の濃度とすることが望ましい、この濃度範囲が、最も均一な銅の析出状態を得ることができるからである。

【0016】フライトナーの吸着方法は、被メッキ物をフライトナーを含む溶液中に浸漬する方法、シャワーリングによる方法、スプレー噴霧法等工程ミソンの設計に適合した方法を採用しても差し支えない。フライトナー濃度に関しても特に制限はなく、被メッキ表面に目的とするフライトナーの単分子被膜の形成ができればよい、工程ミソンの処理速度、経済性等の要因を考慮して定めることが可能である。フライトナーを予め被メッキ物に吸着させる処理を、以下「フライトナー吸着処理」と称する。

【0017】更に、請求項3には、本発明に係る電解銅メッキを行うのに最も適していると思われる線装条件を開示している。その条件とは、銅メッキ液の濃度は10~60℃及び電流密度は0.1~10A/dm²の条件下で電解するものである。この条件下で、メッキを行うことが、良好なメッキ性状と外觀を得るために必要な範囲だからである。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関する実施の形態として最速と思われるものを説明する。

【0019】第1実施形態：銅板電解槽を付着エバナーに電解銅メッキする事により、その配線部に存在する露部の銅込み性を確認した、このとき露部に付いた露部は、経0.20μm、深さ1.0μmの円筒状の凹部である。そして、メッキの付着性を確認するためには、当該露部の断面形状観察を行い、マイクロ的には2~10倍にルーペで拡大して観察し、表面の露部形状は光学顕微鏡を用いて適宜拡大して観察し、マイクロ的には走査型電子顕微鏡を用いて10000~500000倍に拡大して観察した。

【0020】以上の結果を表1に示すが、表1中の試料番号■及び■に関しては、電解前のフライトナー吸着処理を行っていないものであり、これに対し、試料番号■〜■に関しては、電解前のフライトナー吸着処理を行ったものである。このときのフライトナー吸着処理は、ビス(3-スルホプロピル)ジスルフィドの濃度0.05g/l溶液中に、水洗し洗浄したウエハーを10秒間浸漬する事により行った。

【0021】そして、電解銅メッキ処理を行うのである。このときの銅メッキ液としては、硫酸銅系メッキ液を用いた、具体的溶液組成及びメッキ条件は次の通りである。

A. メッキ液組成

・硫酸銅メッキ液組成

銅濃度	28g/l
硫酸濃度	200g/l
塩素酸濃度	50mg/l
添加剤(ミクロフアグC2100)	添加剤を配製

B. メッキ条件

溶液温度	20℃
電流密度	1.0A/dm ²
電解時間	4.5min
アノード材質	含リン銅(溶解性アノード)又はPb/Ti(不溶解性アノード)

【0023】

15

【表1】

試料番号	メッキの処理条件		析出銅メッキの品質評価結果			
	フライトナーの濃度	電解槽メッキ液中の濃度	メッキ層の厚さ(μm)	露部形状	メッキ密着性	メッキ密着性
①	有り	0.1ml/l	10	良好	良好	良好
②	有り	10.1ml/l	10	良好	良好	良好
③	無し	10.1ml/l	10	良好	良好	良好
④	無し	0.1ml/l	10	良好	良好	良好

注1. 試料番号①の電解槽メッキ液中の濃度は、ポリマー成分である、20g/lのポリエチレングリコールの濃度である。注2. 試料番号②の電解槽メッキ液中の濃度は、ポリマー成分である、20g/lのポリエチレングリコール、レベラー成分である0.5g/lのフレイトナー。注3. 試料番号③の電解槽メッキ液中の濃度は、ポリマー成分、レベラー成分及びフレイトナー成分を含むミクロフアグC2100を使用。

【0024】この表1中、試料番号■は、従来の方法で行った電解銅メッキの正産品を評価したものであり、本発明に係る試料番号■〜■の場合は比較対象として用いた。試料番号■は、メッキ液中に従来の添加剤をいっさい加えず、メッキ前のフライトナー吸着処理も行わない場合には、良好な露部メッキが行えないことを表している。また、メッキの付着性を確認するためには、当該露部の断面形状観察を行い、マイクロ的には2~10倍にルーペで拡大して観察し、表面の露部形状は光学顕微鏡を用いて適宜拡大して観察し、マイクロ的には走査型電子顕微鏡を用いて10000~500000倍に拡大して観察した。

【0025】この結果、本発明に係る試料番号■〜■は、試料番号■として示した従来の正産品と同様の品質に何ら問題のない、良好な露部メッキが行われていることが、表2中に示した試料番号■及び試料番号■は、不溶解性アノードであるPb/Tiを用いたものであることをここに明らかにしておく。

【0026】そして、更に、電解銅メッキ液の寿命を調査するため、表1に示した試料番号■と試料番号■のメッキ液の露部形状を比較した。これは、銅メッキ液に添加剤を含まない場合には、その添加剤は途中補充することなく、連続電解によるランニングラストとされた。結果を表2に示す。試料番号■は試料番号■と、試料番号■は試料番号■と、アノード材質を異にしたこと以外、電解条件その他の条件は共通している。【表2】

【0022】

【表2】

【表2】

フライオナー成分が、常にフノードサイドで酸化分解されるものであり、しかも、フノード界面で分解されることのない有効な代替品を見いだせないとしたら、銅メッキなどのフノード添加剤を加えることは止め、被メッキ物に工夫を加えることができないかと考えたのである。

【0010】上述のコンセプトの基で研究を行ったところ、従来より電解銅メッキ液に加えた添加剤を事前に被覆メッキ物であるグリント被覆板又はクエハ等のパイナットホルマーや回路基板上等に吸着させて、その後、電解銅メッキを行って、従来の方法と比較して、通常に安定した銅の電解析出が可能であり、しかも、電解メッキ液の寿命は長くなったのである。

【0011】従って、請求項1には、多層グラフト配向膜中にエポキシ樹脂の炭化細孔配向膜のバインダーとして用いられる内部に電解質メッキにより析出膜で覆われるように用いる銅メッキ液の添加量特にグラフト成分を数％とすことによって調整させ、グラフト成分を含まない銅メッキ液中で銅メッキすることと特徴とする銅メッキ法は、特許の限定して、ここでいう電解銅メッキ液には、特例の規定はなく、電解銅メッキに用いることができる。またそのような銅膜のものでも用いることができる。

[0012] として、請求項2には、予め多量のアリント配線板又はリエバーの橋接配線板のバリエーション等によって規定されたアラトナーの内、極めて安定した性能を示すものを採用して、その内、アラトナー成分に一般にレシミン成分及びポリマー成分と言われる薬品を一定量添加した溶液とし、予め被メッキ物に添加するものである。これは、アラトナー成分を主剤とし、被メッキ物の性質に依りレシミン成分及びポリマー成分を適量添加するものとすると、その意味である。従って、一般にアラトナー成分と称する、Ⅲ-の化合物を含有する場合が多いが、本明細書では、投薬剤の化合物を配合させたものも含む概念として以下用いている。

【0001】請求項1に記載の被メッキ物に予め形成させるプラズマコートとして具体的には、ビス（3-スルホプロピル）ジメチルアクリレートはその2ナトリウム塩、ビス（2-スルホプロピル）ジメチルアクリレートはその2ナトリウム塩、ビス（3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル）ジメチルアクリレートはその2ナトリウム塩、ビス（4-スルホホフエニル）ジメチルアクリレートはその2ナトリウム塩、ビス（4-スルホ-2-ヒドロキシホフエニル）ジメチルアクリレートはその2ナトリウム塩、3-（ベンゾチアゾリル）-2-チオチオプロピルアルコール誘導体又はそのナトリウム塩、N,N'-ジメチル-N-ジチオカルバミン酸（3-スルホプロピル）-エチル塩又はそのナトリウム塩、O-エチル-N-エチル炭酸-S-（3-スルホプロピル）-エチル塩、チオ尿素及びその誘導体の一種又はその誘導体の2種以上を、総重量0.001~10g/1の範囲内で含むことが可能である。強度0.001g/1以下の極めて弱は、均一な膜を形成することができず、一方、極めて

10g/1以上としても顕著な効果の上昇は得られないためである。

【0014】また、請求項2に記載したように、被メッキ物に吸着させるプライトナー成分には、従来はメッキ液に添加するものであったポリマー成分及びビペラ-

分を添加することが可能である。言い換えれば、有機チオ化合物を主剤とし、被メッキ物の性質に応じて酸媒含有成分、有機チオ化合物と有機酸アミド化合物とを配合したものであると考えるのである。ここでいう、ポリマー成分としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセル

ローエ、ボリエチレンダリコール、ボリテロビレンダリコール、ステアリソ酸・ボリエチレンダリコールエステール、ステアリルアルコール・ボリエチレンダリコールエーテル、ノニルフェノール・ボリエチレンダリコールエーテル、オクチルフェノール・ボリエチレンダリコール

チャートル-ポリエチレン、アクリロニトリル等の一種又は２種以上を用いることができる。そして、ポリマー濃度は、 $0.01 \sim 100$ g/l の範囲の濃度とすることが望ましい、この濃度範囲が、最も均一な膜の析出状態を得ることができるからである。

【0011】ベンラー成分としては、有機酸アミド及びアミン化合物であり、具体的には、アセトアミド、プロピルアミド、ペンタミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、トリメチルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、トリメチルアミド、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリビニルアルコール加水分解物、チオアクリルアミド、チオペンタアミド等の一種又は2種以上を用いることができる。このベンラーを被膜キヤビに浸漬させるベンララビンは、チオアクリルアミド等の一種又は2種以上を用いることができる。このベンラーを被膜キヤビに浸漬させる場合は、0.001~10g/Lの範囲に含有させる場合が、最も均一な被膜とすることが望ましい。この浸漬範囲が、最も均一な被膜の所出状態を得ることができずからである。

【0011】フライトナーの吸着方法は、被メッキ物表面にフライトナーを含む溶液中に浸漬する方法、シヤワー装置による方法、スプレー噴霧法等工程フライングの原料となるフライングの方法を適用しても差し支えない。フライトナー濃度に関しても特に制約はなく、被メッキ表面面積とフライトナーの処理速度、経済性等の要因を考慮して定めることが可能である。フライトナーを予め被メッキ物に吸着させる処理を、以下「フライトナー吸着処理」と稱する。

[0017] 更に、請求項3には、本件発明に係る電解銅メッキを行うのに最も適していると判断した操業条件の範囲を明示している。その条件とは、銅メッキ浴の液量は0〜60℃及び電流密度は0.1〜10A/dm²の条件下で電解するものである。この条件下で、メッキを付与するものである。

うことが、良好なメツキ性状と外觀を得るために必要な範囲だからである。

【0018】
【発明の実施の形態】以下、本発明に関する実施の形態として最適と思われるものを説明する。

【0019】 第1実施形態： 銅線部を穿れつゝエアーに電圧印メッキする事により、その配線部に存在する溝部の埋込みを確認した。このとき確認に用いた溝部では、 $0.20\mu\text{m}$ 、深さ $1.0\mu\text{m}$ の円筒状の凹部である。そして、メッキの付着性を確認するためには、当

膜表面の断面形状観察を行い、ミクロ的には $2 \sim 10 \mu$ にルーペで拡大して観察し、界面の密着状況等は光学金風顕微鏡を用いて適宜拡大して観察し、ミクロ的には走査電子顕微鏡を用いて10000 \sim 500000倍に拡大

・ 硫酸銅・マンギ組成

・ 添加剤（ミクロフアズCu

B. マンギ条件

溶液温度

電流密度
電解時間
了ノ一下材

試験番号	マキの処理条件	
	マキの種類	乾燥マキの含水率の範囲
①	マキ	0 m /
②	マキ	10 m /
③	マキ	10 m /
④	マキ	10 m /
⑤	マキ	0 m /

【0024】この表1中、試料番号■は、従来の方法で行った電解槽、ツッキの正常品を評価したものであり、ネオ発明に係る試料番号■～の場合の比較対象として用いた。試料番号■は、メッキ液中に従来の添加剤をいっしょに加え、メッキ前のプライナー処理等処理も行わない場合には、良好な連続メッキが行えないことを裏付けるものとして用いている。そして、表1の試料番号■～には、溶剤性アノードである含リソルを用いたものである。

【0020】以上の結果を表1に示すが、表1中の試料

～■に関しては、電解前のプラウトナー吸着処理を行なう。

【0021】そして、電解銅メッキ処理を行うのである。このときのフลายトナー吸着処理は、ス(2-スルホプロピル)ジスルファイドの濃度0.005g/l溶液中に、水洗し精净化したウエハを10秒間浸す事を行った。

を用いた。具体的溶液組成及びメッセンジャー条件は次の通りである。
[0022]

銅板	度	2.8 g/l
硫佐酸度		200 g/l
塩素イオン濃度		50 m/l
0)	添加量表中記載	

1. 0 N/dm^2
4. $5\text{ m}^3\text{ n}$
含リソ銅 (溶解性アノード) 又は Pt /
Ti (不溶解性アノード)

新出納マシヤの品質評価結果			
マシヤ用外装 （色・紋）	製造込み性	マシヤ地蔵性	
光沢	A 好	A 好	
光沢	B 好	B 好	
無光沢：	C 不 A	C 不 A	

るが、表2中に示した飲料番号■及び飲料番号■は、不溶解性フィードであるP/Tを用いたものであることをここに明らかにしておく。

【0025】この結果、本発明に係る飲料番号■は、飲料番号■として示した従来の正産品と同様に品質的に何ら問題のない、良好な飲用適性を、メツキの密着性に優れた型の型造が可能であるとの結果が得られている。これらから分かることは、メツキ前のプラネット

吸着処理を行うと、電解銅メッキ液中の添加剤の有無によらず、良好な通込みメッキ状態が得られるということがある。試料番号■の場合は、当初の予選通り、電解銅メッキの外観から異なるものとなり、適度のいく程度込み性も得ることができなかった。

【0026】そして、更に、電解銅メッキ液の寿命を調査するため、表1に示した試料番号■と試料番号■～■のメッキ液の溶液安定性を比較した。これは、銅メッキ

液に添加剤を含ませた場合は、その添加剤は途中で補充することなく、連続通電電解によるランニングテストとした。結果を表2に示す。試料番号■は試料番号■と、試料番号■は試料番号■と、フロード材質を変更したこと以外、電解条件等その他の条件は共通しない。

05

【0027】
[表2]

試料番号	メッキ品質	通電量 (A・h/r/1)				
		0.00	0.25	0.50	1.00	2.00
①	メッキ外観	光沢				
	通込み性	良好				
①'	メッキ外観	光沢				
	通込み性	良好				
②	メッキ外観	光沢				
	通込み性	良好				
③	メッキ外観	光沢				
	通込み性	良好				
④	メッキ外観	光沢				
	通込み性	良好				
④'	メッキ外観	光沢				
	通込み性	良好				

【0028】この表2の結果から分かるように、試料番号■のメッキ液は、添加剤を無添加として使用すると臨時的にメッキ外観及びメッキの付着性が悪くなっている。これに対し、試料番号■～■の本発明に係る方法で行った場合は、電解銅メッキ液が臨時的に劣化せず、メッキ性能を低下させる要因とはならない。従って、電解銅メッキ液の寿命を長期にわたって維持することができ、極めて安定した溶液安定性を確保することができる。

【0029】更に、不溶解性フロードであるF1/T1を用いた場合の特徴として、表2の試料番号■と■との結果を比較してみると、試料番号■の溶液安定性が非常に優れているのに対し、試料番号■の溶液の劣化が激しいことが分かる。従って、本発明に係るメッキ方法を採用することにより、不溶解性フロードの使用に

よる欠点を解消でき、同時に溶解性フロードを用いたときのメッキ液の添加剤のフロード分解及びフロードメンテナンスの煩雑さをなくすることが可能となるのである。

【0030】

【発明の効果】本発明に係る電解銅メッキ方法を用いることで、メッキ液としての寿命を長くし工程のランニングコストを極めて低減させ、メッキ液の煩雑な管理を不要としてトータル製造コストの削減を図ることが可能となり、不溶解性フロードの使用も容易とした。しかも、本発明に係る電解銅メッキ方法によって得られる析出銅は、優れた均一析出を達成することができ、従来の電解銅メッキ方法に比べ、より微細な析出への応用が可能で、製品不良の発生を効果的に削減することができるようになった。

40

フロードページの続き

フターム(参考) 4K023 A119 BA06 CA01 DA07 DA08 45

4K024 A09 B011 CA04 CA06 DA10

CA16

5E343 A107 A122 B003 B024 CC22

CC78 DD46 CC08 CC20